



TITLE:

遷移金属カルコゲナイド2H-NbS₂への有機分子インタカレーションの物性と超伝導への影響効果(インターカレーションの機構と物性(第1回),科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

青木, 亮三; 浜上, 芳昭; 藤田, 修; 中村, 俊三郎

CITATION:

青木, 亮三 ...[et al]. 遷移金属カルコゲナイド2H-NbS₂への有機分子インタカレーションの物性と超伝導への影響効果(インターカレーションの機構と物性(第1回),科研費研究会報告). 物性研究 1981, 37(3): 52-55

ISSUE DATE:

1981-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90415>

RIGHT:

遷移金属カルコゲナイド $2H-NbS_2$ への有機分子インタカレーションの物性と超伝導への影響効果

九大理学部 青木亮三, 次上芳昭
電々公社通研 藤田 修, 昭和電線KK 中村俊三郎

I]. NbS_2 層間にインタカレートされた分子の配列。

$2H-NbS_2$ 層間には pyridine (PY), aniline (AN), ethylene-diamine (EN), picoline (PC) などの電荷供与性 (Lewis base) 有機分子が一定の割合 (stoichiometric) で挿入反応する。

挿入された試料薄片に電子線を透過させると明瞭な超格子回折像が観察され、温度上昇とともに幾つかの型が出現する。¹⁾ しかし冷却による再現性は得られず、NMR (核磁気共鳴) の測定からこの commensurate 超格子反射は電荷密度波発生によるものではなく、挿入分子の規則的配列による重畳反射と結論された。²⁾

このことから挿入分子は Van der Waals 結合層間に単に物理的に拡散分布するのではなく、 NbS_2 層との電荷移動 (CT) 反応に好適で且つ立体障害の無い安定な位置に秩序配列をするものと考えられる。この観測から、観測された電子回折格子像を再現できる分子配列をきめることと、原子散乱構造因子のフーリエ和の計算によりモデルシミュレーション法で実験した。³⁾ NbS_2 (PY) との典型的な 1 つの回折 pattern を与える分子配列を Fig. 1 に示す。

この配列では (PY) 分子は C-N 軸を NbS_2 層に平行にして、S 原子の六方配列のすき肉に沿って q_1 方向に 13 NbS_2 格子当たり 6 個の分子が配列している。各分子は環面を層に垂直にして q_2 方向にはどの型でも最密充填しており、CT に主役を果す孤立電子対をもつ N 原子 (Fig. 1 の印) の配置にも規則性がみられる。またこの配列は上下各層間では q_1 方向に 1/2 分子ずれただけの規則的 stacking を示している。以上の結果は中性子回折による他の結果とも適合している。⁴⁾

また X 線回折により NbS_2 層の 2H-stacking は (PY) 分子挿入によっても保たれていることが確かめられた。⁵⁾ 以上の諸事実は、これらの分子挿入層状化合物において原子配列関係とされる、かなり緊密な層間相互作用が存在することを実証している。

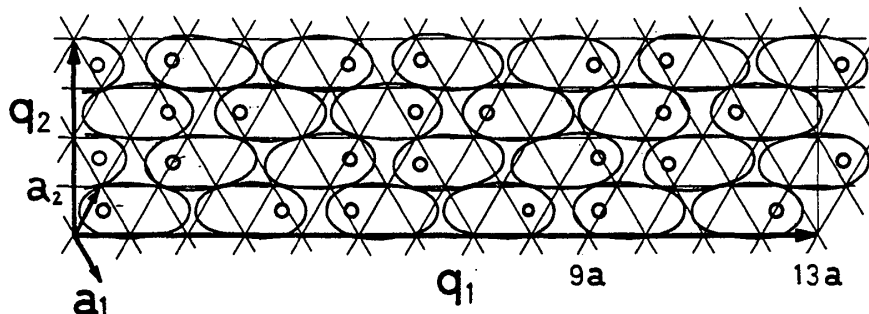


Fig. 1.

NbS_2 (PY) Type II $13a \times 2\sqrt{3}a$ 超格子モデル
PY 分子は plane \perp layer, C-N axis \parallel layer
楕円状のものが PY 分子の大きさを示す。○は N 原子の位置を表わす。

II] インタカレーションによる電子、格子状態の変化。

挿入反応によって Lewis base 分子から層内への電荷移動の程度は、Nb⁹⁵のNMRの ϵ_{eqQ} による NbS₂ からのずれによって、NbS₂(PY)_{1/2} では 0.2 電子/Nb, また NbS₂(AN)_{1/2} では 0.24 電子/Nb と estimate された。²⁾

この CT によって層内電子状態の変化、および分子を介在した層間の分極性結合の発生などによる格子振動の変化が予想されるので、NbS₂ およびそれに各分子を挿入した試料について低温比熱が測定された。また NMR の緩和時間測定結果 T₁T からフェルミ面電子状態密度 N(0) が NbS₂ と NbS₂(PY)_{1/2} について直接求められた。⁶⁾ それらの結果を表 1 に示す。

表 1 表. NbS₂ と各分子挿入体の低温比熱 および核磁気共鳴測定結果

Sample	γ	β	Θ_D	N(0) _{NMR}
2H-NbS ₂	18.2 mJ/K ² mol	0.33 mJ/K ⁴ mol	260 K	1.3±0.2 /eVNb·f
NbS ₂ (PY) _{1/2}	9.5	1.12	173	0.9±0.1
NbS ₂ (PC) _{1/3}	9.1	1.17	171	
NbS ₂ (EN) _{1/3}	8.7	0.47	232	
NbS ₂ (AN) _{1/2}	6.7	2.18	139	

電子比熱係数 γ , および N(0) は分子挿入反応により一般的に減少している。これは TaS₂ に分子挿入した場合の上昇傾向と対照的である。両者の関係は、せいぜい d_{xy} band の状態密度極大よりフェルミ面が上にあるか下にあるかで説明がなされている。⁶⁾ γ と N(0) は電子-フォノン相互作用による mass enhancement factor (1+ λ) を含んで $\gamma = (2/3) \pi^2 k_B (1+\lambda) \cdot N(0)$ の関係にある。これから λ の値を求めると 2H-NbS₂ では $\lambda = 2.0 \pm 0.4$, NbS₂(PY)_{1/2} では $\lambda = 1.3 \pm 0.1$ が得られた。

格子比熱係数 β の著しい増大から、Debye 温度 Θ_D は分子挿入により 30% 以上低下することが判った(表 1)。また環状分子(例 PY) と鎖状分子(EN) による差も認められるようなことから、これは挿入反応による層間結合力(long range)の減少を示しているようである。

どのようなフォノンモードの softening が生じているかを求めるために Raman 分光測定がなされたが、測定困難な E_{2g} 層間振動を除き、いずれの Raman 活性モードにも softening は見られず、むしろ 0 または + $\Delta\omega$ shift が観測された。このことから短距離原子間力は分子挿入により強調の傾向があることが判った。⁷⁾

III] 超伝導特性・T_c=6.1K⁸⁾

2H-NbS₂ はそれ自体超伝導を示すが、有機分子の挿入反応により表 2 図に示すような臨界温度 T_c の変化を生ずる。この図で横軸には電荷供与の程度の順に各分子を並べている。その程度(basicity)の指標として溶媒中の pK_a の値を記してある。⁸⁾ pK_a とは特定の溶媒中でのその分子からの電子対供与による解離度指標である。エタノール(EtOH)中での pK_a; (AN)/(PY) が Nb⁹⁵ の ϵ_{eqQ} からの 0.24/0.2 に比較的近いが精確なものではない。また各分子挿入の stoichiometry の差も考慮していないので、おおむね定性的である。なお比較のために 2H-TaS₂ についてのデータも引用している。^{9~11)}

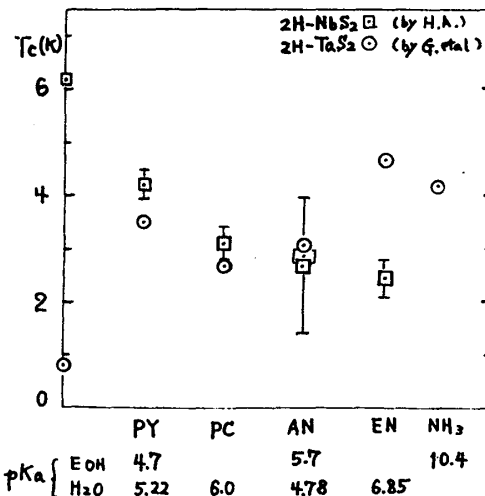


表2図 各種有機分子を挿入した NbS₂, TaS₂ の超伝導 T_c

挿入分子の電荷供与の程度に応じて T_c は NbS₂ では下降、TaS₂ では上昇している傾向は CT によるフェルミ面電子状態密度 $N(0)$ の減少、増大に関連しているとみられる。それ以外に各分子に与えるフォノン特性の変化の影響も考慮せねばならない。なお 2H-TaS₂ については電荷密度波の発生、共存によって T_c が異常に低下しているが、分子挿入によってそれが抑止されて T_c が回復しているための ΔT_c の部分があると考えられる¹²⁾。

2H-NbS₂ や 2H-TaS₂ の常電導異方性 $\sigma(\parallel)/\sigma(\perp)$, および超伝導異方性 $H_{c2}(\parallel)/H_{c2}(\perp)$ は ≤ 10 程度で有効質量モデルが良い近似であるが、分子挿入により著しい異方性が増大して TaS₂(PY)_{1/2} では $\sigma(\parallel)/\sigma(\perp) \sim 10^5$, また TaS_{1.6}Se_{0.4}(PY)_{1/2} では $H_{c2}(\parallel)/H_{c2}(\perp) \sim 70$ が報告されており、さめめて異方的な 2 次元の超伝導体と考えられる。

超伝導臨界温度 T_c の一般的表現は、Eliashberg の gap 方程式の McMillan による線型近似解について、さらにトンネル分光による電子-フォノンストロクトル関数 $\alpha^2(\omega) \cdot F(\omega)$ の情報を基に検討を加えた Allen & Dynes¹⁷⁾ により次のように与えられている。

$$T_c = \frac{f_1 \cdot f_2 \cdot \omega_0}{1.20} \cdot \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* - 0.62\lambda\mu^*}\right] \quad (1)$$

ここでのフォノン特性周波数 ω_0 , 電子-フォノン結合定数 λ などパラメータには、すべて $\alpha^2(\omega) \cdot F(\omega)$ が含まれこれらを通じて電子状態密度 $N(0)$, フォノンストロクトル $F(\omega)$ などが複雑に関係している。

これらの理論は比較的等方均質な物質系に対して展開されたものであり、電子系、特にフォノン場によつて異方性の大きい分子挿入層状超伝導体にこれらの式を適用するには空間における各電子状態、フォノンモードの超伝導に対する寄与の程度について何らかの検討が必要とと考えられる。

等方的超伝導体においてさえ、 ω_0 の代りに ω_D を代用する McMillan の近似式は、低温比熱から導かれた ω_D が $\omega \leq k_B T$ における $F(\omega)$ のみを主として反映するため問題があることが Dynes¹⁸⁾ によって指摘されている。しかし層状物質のすべての結晶面についてトンネル特性 $|\Delta_{ik}(\omega)|^2 = \alpha_{ik}^2(\omega) \cdot F_{ik}(\omega)$ を測定することは困難であり、次の近似は次のような解析を試みる。

表1の分子挿入層状体に限れば、お互いに類似構造のため異方的な電子-格子状態の特性はほぼ同様と考えられる。このためこの範囲では次の定数 α 近似を採用する。

$$f_1 \cdot f_2 \cdot \omega_0 / 1.2 = \Theta_D / \alpha \quad (2)$$

この α を $\text{NbS}_2(\text{PY})_{1/2}$ についての data から決めるために (1), (2) 式に $\lambda = 1.3$, Θ_D (表1), T_c (表2) および $\mu^* = 0.13$ (for Nb^{16}) の値を用いると $\alpha = 4.36$ が得られた。

この定数 α の決定に依り、他の分子挿入層状体について逆は T_c , Θ_D の測定値から電子-フォノン結合定数 λ が求められる。さらにこの入浴比熱の mass-enhancement factor λ と等方的な

表2. NbS_2 分子挿入体の超伝導特性			
	T_c	λ	$N(0)_{SC}$
$\text{NbS}_2(\text{PY})_{1/2}$	4.2 K	1.3	0.9 / eV·spin
$\text{NbS}_2(\text{PC})_{1/3}$	3.1	1.1	1.0
$\text{NbS}_2(\text{EN})_{1/3}$	2.5	0.8	1.0

系では同一なので、表1の電子比熱係数 γ の測定値から、電子状態密度 $N(0)$ が算定される。これらの値が表2に記されている。なお $\text{NbS}_2(\text{AN})_{1/2}$ については超伝導転移点の測定がないので除かれている。

表2にあげられた3種類の分子挿入カルコゲナイド $\text{NbS}_2(\text{A})_x$ については、stoichiometry; x , T_c , γ , β などがいろいろ異なり、それらから導かれた電子-フォノン結合定数 λ も比較的強結合の程度(〜)で変化している。しかしフェルミ面電子状態密度 $N(0)$ はほとんど ≈ 1 state/eV·spin で変化していない。この結果は表1図での予想的説明とは少し異なるが、或いは金属間化合物における Hume-Rothery 法則のように、d 電子状態の $N(0) \sim 1$ 付近のフェルミ面を通じて何らかの安定な分子挿入反応に状態が存在するため逆に挿入分子の stoichiometry; x が $1/2 \sim 1/3$ で調節される機構が存在することを示唆しているのかもしれない。

参考文献

- 1) R. Aoki, S. Nakamura, and S. Wada; Solid State Commun. **34** (1980) 71.
- 2) R. Aoki, O. Fujita, S. Wada, and S. Nakamura; Physica **105B** (1981) 209.
- 3) O. Fujita; 物性研究 **36** (1981) 101.
- 4) C. Riekel, D. Hohlwein, and R. Schöllhorn; J.C.S. Chem. Comm. (1976) 863.
- 5) T. Watanabe; private communication.
- 6) S. Wada, S. Nakamura, R. Aoki, and P. Molinie; J. Phys. Soc. Japan **48** (1980) 786.
- 7) S. Nakajima, Y. Tokuda, A. Mitsuishi, R. Aoki, and Y. Hamaue; To be submitted to Solid State Commun.
- 8) 日本化学会編: 化学便覧 (1975 丸善)
- 9) F.R. Gamble, J.H. Osiecki, and F.J. DiSalvo; J. Chem. Phys. **55** (1971) 3525.
- 10) F.J. DiSalvo, R. Schwall, T.H. Geballe, F.R. Gamble and J.H. Osiecki; Phys. Rev. Letters **27** (1971) 310.
- 11) S.F. Meyer, R.E. Howard, G.R. Stewart, J.V. Acrivos, and T.H. Geballe; J. Chem. Phys. **62** (1975) 4411.
- 12) D.W. Murphy et al.; J. Chem. Phys. **62** (1975) 967.
- 13) R.E. Schwall, G.R. Stewart, and T.H. Geballe; J. Low Temp. Phys. **22** (1976) 557.
- 14) A.H. Thompson, F.R. Gamble, R.F. Koehler; Phys. Rev. **B5** (1972) 2811.
- 15) D.E. Prober, R.E. Schwall, and M.R. Beasley; Phys. Rev. **B21** (1980) 2717.
- 16) W.L. McMillan; Phys. Rev. **167** (1968) 331.
- 17) P.B. Allen, and R.C. Dynes; Phys. Rev. **B13** (1975) 905.
- 18) R.C. Dynes; Solid State Commun. **10** (1972) 615.